

聚氨酯型反应性乳化剂存在下 MMA/BA 的乳液聚合

朱再盛^{a *} 吕广镛^b

(^a 广东药学院药理学系 广州 510240; ^b 华南师范大学化学系 广州)

关键词 反应性乳化剂, 聚氨酯, 无皂乳液

中图分类号: O631; O621

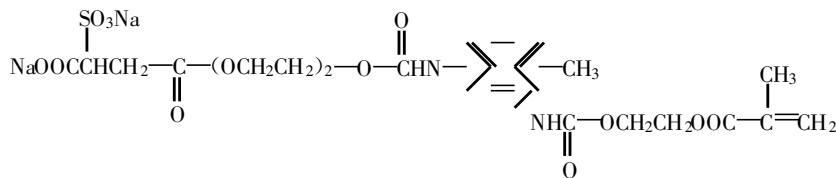
文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2004) 11-1202-03

乳液聚合产物中残留有游离的乳化剂, 影响聚合物的许多性能。为此, 人们发展了无皂乳液聚合^[1], 其中以反应性乳化剂乳液聚合较为引人注目^[2~5], 其特点是乳化剂分子中的双键与单体发生自由基共聚反应, 可以键合在聚合物胶粒上。本文将前文^[4]报道的带有磺酸钠基团的聚氨酯型反应性乳化剂(PURE)应用于甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸丁酯(BA)二元无皂乳液聚合, 并以十二烷基苯磺酸钠作对比, 考察了二者在耐水性、附着力、拉伸剪切强度和乳胶粒的形态等方面的差异。

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA), 化学纯; 十二烷基苯磺酸钠(SDBS), 分析纯; 聚氨酯型反应性乳化剂(PURE), 自制^[6]; 过硫酸钾(KPS), 分析纯; 去离子水。

PURE 结构式:



日立 H-300 透射电子显微镜(日本); LJ-1000 型拉力试验机; QCJ 涂膜附着力测试仪; Perkin-Elmer 公司的 TGA-7 型热重分析仪(美国)。

聚合方法: 将一定量的乳化剂溶于去离子水并转移入三颈烧瓶中, 搅拌下加入一定配比的混合单体 MMA/BA, 乳化均匀后, 加入 KPS 水溶液继续搅拌 10 min, 放入 (80 ± 0.5) °C 热水浴中, 加热反应 3 h, 升温至 (90 ± 0.5) °C 反应 1 h。冷却, 经 0.074 mm 筛孔过滤出料。

乳液合成配方: $m(\text{MMA})/m(\text{BA}) = 5/4$, 乳化剂占总单体质量分数 1.5%, KPS 占总单体质量分数 0.5%, 固含量 25%。

乳胶膜耐水性测定: 将乳液涂布在玻璃板上, 室温静置 1 d 成膜, 60 °C 干燥 3 h。浸泡于去离子水中, 乳胶膜向下, 观察膜脱落的天数。

取质量为 m_0 的上述胶膜置于室温下的去离子水中浸泡, 每间隔一定时间取出胶膜用滤纸尽快吸干表面水分, 称得质量为 m_1 , 然后将膜干燥至恒重, 得质量 m_2 , 按下式计算:

$$\text{吸水率 } W(\%) = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\%$$

$$\text{溶出率 } S(\%) = \frac{m_0 - m_2}{m_0} \times 100\%$$

拉伸剪切强度测试: 选用 25 mm × 100 mm × 3 mm 的 3 层胶合板为基材, 单搭接面积 25 mm × 25 mm。测试温度 (23 ± 2) °C, 拉伸速率 (5 ± 1) mm/min, 环境相对湿度 70% ~ 80%, 测试前试样在试验环境下放置 2 d。拉伸剪切强度 τ 按下式计算:

$$\tau = \frac{P}{B \times L}$$

式中, τ 为乳液拉伸剪切强度(MPa); P 为试样剪切破坏的最大载荷(N); B 为试样搭接面宽度(mm);

L 为试样搭接面长度(mm)。

结果与讨论

乳胶粒的结构、形态及大小: 以 PURE、SDBS 为乳化剂在相同条件下分别进行乳液聚合所得乳液的 TEM 图见图 1。

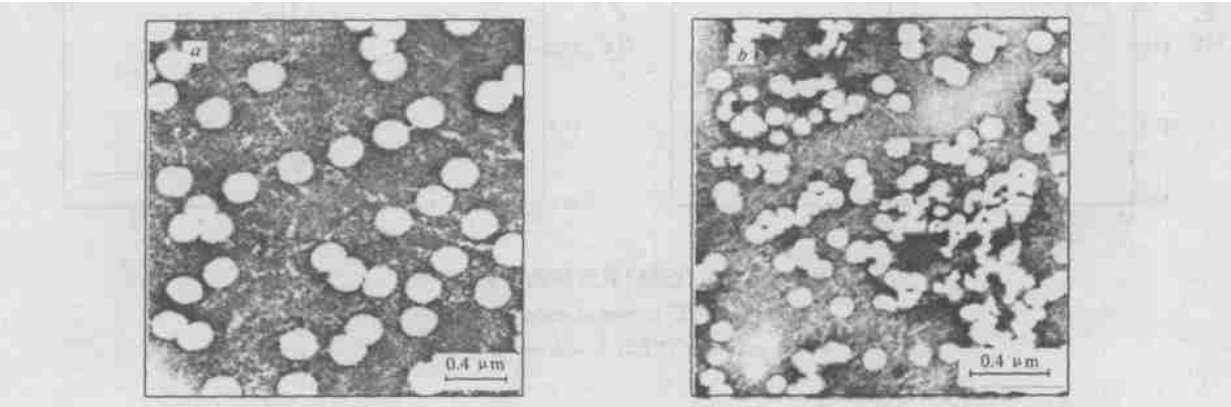


图 1 无皂和传统乳胶粒的 TEM

Fig. 1 TEM photographs of (a)emulsifier-free latex particles and (b)common latex particles

传统乳化剂依靠物理吸附附着于乳胶粒表面, 保护效果不佳。聚合所得乳胶粒粘连现象较为严重, 粒径在 $0.10\text{ }\mu\text{m}$ 左右。PURE 的分子内具有可进行自由基聚合的活性双键, 聚合时不仅起阴离子型乳化剂作用, 而且作为单体参与了聚合反应, 因此, 具有更高的乳化效果, 并使乳胶粒的均匀性和粘连、形变等得到一定的控制。由于乳胶粒数量比传统乳液体系中的为少, 所以形成的乳胶粒较大, 平均粒径为 $0.20\text{ }\mu\text{m}$ 。

乳胶膜的耐水性: 图 2 为所得到的共聚物薄膜浸泡于室温下去离子水中耐水性变化情况。可见浸泡 7 d 后吸水率为 25.5%, 不到传统乳液的 1/2。脱落时间大于 15 d, 溶出率为 0.37%, 均明显优于传统乳液(相应值为 $< 7\text{ d}$ 和 1.89%)。这是因为, 在 SDBS 乳液体系中, 残留在聚合物内的强亲水性小分子乳化剂在水中的溶出造成乳胶薄膜的溶胀, 因此, 共聚物耐水性差。而用 PURE 时避免了乳化剂在聚合物膜中的游离状态, 因此, 乳胶膜有较好的耐水性。

拉伸剪切强度和附着力: 实验结果表明, 无皂乳液 $\tau = 3.43\text{ MPa}$, 附着力为 1; 传统乳液 $\tau = 2.90\text{ MPa}$, 附着力为 2。传统乳液粘接的胶合板干燥后在聚合物-基材表面存在小分子乳化剂形成的弱化层, 削弱了聚合物-基材间的相互作用力, 使聚合物对胶合板的粘接能力降低。反应性乳化剂 PURE 共聚后, 键合到乳胶粒表面上, 增加了共聚物的极性, 从而增强了聚合物-基材间的相互作用力, 改善了乳液的粘接强度。无皂乳液体系所得乳胶膜对马口铁的附着力也优于传统乳液体系。

TG 图谱分析: 图 3 为不同乳化剂的乳胶膜的 TG 图。可见 a 和 b 的热失重曲线相似, 最大失重都在 $266\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右基本分解完毕。但含 PURE 乳胶膜的起始分解温度($186\text{ }^{\circ}\text{C}$)比含 SDBS 的乳胶膜($210\text{ }^{\circ}\text{C}$)低得多。这是因为含 PURE 乳胶膜带有聚氨酯分子结构, 比含 SDBS 的乳胶膜多 3 个共价键, 即 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{N}$ 和 $\text{N}-\text{H}$ 。其中, $\text{C}-\text{N}$ 共价键的断裂能最小, 因此, 含 PURE 乳胶膜的热稳定性较差。

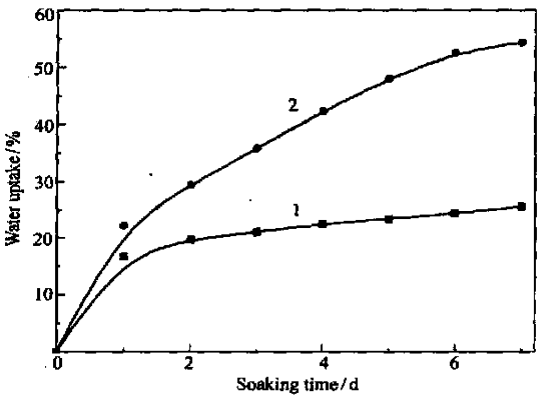


图 2 共聚物浸泡时间对吸水率的影响

Fig. 2 Water uptake vs soaking time of MMA/BA copolymers

1. in the presence of PURE; 2. in the presence of SDBS

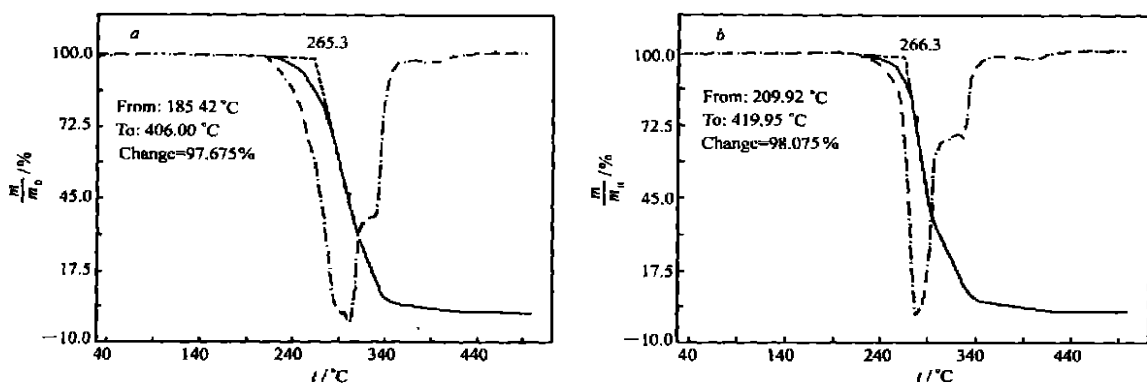


图3 不同乳化剂时乳胶膜的热重分析谱

Fig. 3 The TG curves of copolymer films

a. with emulsifier PURE; b. with emulsifier SDBS

参 考 文 献

- 1 JI Qing-Xu(纪庆绪), CHENG Shi-Yuan(程时远), LI Jian-Zong(李建宗). *Polym Mater Sci Eng*(高分子材料科学与工程)[J], 1994, (2): 9
- 2 Urquiola M B. *J Polym Sci; Part A* [J], 1992, 30: 2 619
- 3 Tauer K. *Polym News*[J], 1995, 20: 342
- 4 REN Tian-Bin(任天赋), ZHANG Hong-Tao(张洪涛). *Chin J Colloid Polym*(胶体与聚合物)[J], 1999, 17(2): 1
- 5 Holmberg K. *Pro Org Coating*[J], 1992, 20: 325
- 6 ZHU Zai-Sheng(朱再盛), LI Guang-Yong(吕广镛). *J South China Normal Univ*(Nat Sci Edn)(华南师范大学学报(自然科学版))[J] 2003, (2): 76

Emulsion Copolymerization of MMA/BA in the Presence of Polyurethane Reactive Emulsifier

ZHU Zai-Sheng^{a,*}, LI Guang-Yong^b

(^aDepartment of Pharmacy, Guangdong College of Pharmacy, Guangzhou 510240;

^bDepartment of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou)

Abstract A self-made polyurethane reactive emulsifier(abbreviated to PURE) was applied in the emulsion copolymerization of methyl methacrylate(MMA) and butyl acrylate(BA). The morphology of the latex particles, water resistance, adhesion capacity, tensile shear strength and thermal stability of the copolymers were investigated. The copolymer latexes obtained in the presence of PURE are consisted of monodispersed latex particles with a diameter of ca. 0.2 μ m. Experimental results show that the latex films obtained possess adhesion capacity in grade 1 and tensile shear strength of $\tau=3.43$ MPa, better than that of the common latex film. Their water-absorption rate and water-dissolving rate are only 46.4% and 19.6%, respectively, of those of the common latex films. But the thermal stability of the emulsifier-free latex films is lower than that of the common copolymer film.

Keywords reactive emulsifier, polyurethane, emulsifier-free emulsion